

Tratamiento de efluentes provenientes del curtido de piel ovina

Treatment of effluents from tanning sheepskins

L. Cortizo^a, N. Scelsio^a, S. Perotti^a, M. Castro^a, A. Markán^a, A. Mariñelarena^b, L. López^a y J. Martegani^a

^a Centro de Investigación y Tecnología del Cuero, CIC-INTI La Plata, Argentina. cortizolore@gmail.com

^b Instituto de Limnología - Dr. Raúl A. Ringuelet- Facultad de Ciencias Naturales y Museo, UNLP

Resumen

La industria curtidora pertenece al grupo de industrias que producen grandes volúmenes de aguas residuales contaminadas. Los efluentes líquidos generados son difíciles de tratar ya que contienen altos niveles de materia orgánica, cromo, sólidos disueltos, sulfuros y alta salinidad.

El objetivo del presente trabajo fue ensayar una serie de tratamientos para depurar el efluente obtenido en el proceso de curtido de piel ovina a escala piloto.

Los efluentes fueron recolectados de los procesos de curtido de pieles ovinas llevados a cabo en la planta de curtiduría del CITEC. Se aplicaron métodos convencionales de pre-tratamiento (tamices, sedimentación y aireación) y tratamientos primarios seleccionando los coagulantes y floculantes que permitieran una alta velocidad de sedimentación, producción de sedimentos compactos y una disminución del 50% de la demanda química de oxígeno (DQO). Para el tratamiento secundario se diseñaron biorreactores en batch, utilizando como inóculo, lodos activados de una planta de tratamiento de efluentes de curtiembre. Se analizó el porcentaje de remoción de la DQO y el incremento de la biomasa a través de la medición de sólidos suspendidos volátiles (SSV) en función del tiempo de reacción y las características del efluente de partida. Se obtuvo un máximo de remoción de DQO del 70% con una producción de SSV de 3,0-4,8 g/L. Sin embargo debido a las altas cargas iniciales los valores de DQO luego del tratamiento secundario siguieron siendo altos (840-1470 g/L). Se agregó entonces un ensayo de tratamiento terciario, mediante humedales construidos a escala laboratorio, rellenos con piedra granítica, con y sin la especie vegetal *Sarcocornia perennis*. Cada semana los reactores eran vaciados y alimentados nuevamente (batch) con el efluente secundario. En cada ciclo, durante 10 semanas, se tomaron muestras de entrada y de salida y se analizaron. Los resultados mostraron que en promedio la DQO disminuyó un 64% y ese efecto fue mayor en los mesocosmos con *S. perennis*. La concentración de cloruros disminuyó en menor medida lográndose como máximo una remoción de alrededor de un 15%.

Los humedales construidos son sistemas de depuración natural que se caracterizan por su simplicidad de operación y bajo costo de inversión. Estos resultados preliminares muestran que pueden representar una buena herramienta de tratamiento terciario para los efluentes de alta carga, típicos de la industria del curtido.

Palabras clave: efluente, curtiembre, lodos activados, humedales, *Sarcocornia perennis*

Introducción

A pesar de su contribución significativa a la economía de los países, la industria del curtido provoca una grave contaminación del medio ambiente debido a la utilización de sustancias químicas nocivas y a la liberación de una variedad de materiales de desecho perjudiciales. El efluente de curtiembre está caracterizado por una elevada concentración de componentes orgánicos (tales como proteínas, lípidos), inorgánicos (como sulfuros, cloruros, cromo trivalente), sólidos en suspensión (como pelos degradados, cal no disuelta) también presenta anilinas y otros componentes que varían de acuerdo con la materia prima piel procesada (vacuna, ovina, caprina). En nuestro país, según datos de la Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación (SAyDS), las curtiembres son responsables de más del 50 % de los contaminantes de origen industrial y se considera que, junto a los frigoríficos (20 % de la contaminación), son responsables de aproximadamente dos millones de metros cúbicos diarios de descargas industriales en la cuenca Matanza-Riachuelo¹. En este contexto las pequeñas curtiembres son las que presentan la posición más endeble debido a su escasez de recursos y a la falta de espacio físico en sus establecimientos. Teniendo en cuenta estos condicionamientos, el propósito de nuestro trabajo es aportar soluciones a la problemática ambiental que enfrentan este tipo de industrias establecidas en distintos puntos del territorio de nuestro país.

El tratamiento de efluentes de curtiembre empleando lodos activados ha sido reportado por diversos investigadores. Los estudios realizados mostraron que es posible empleando esta metodología remover un porcentaje alto la DBO inicial lo que resulta altamente provechoso y lo transforma en un proceso de alta eficiencia²

Por otra parte los humedales son sistemas de depuración naturales que se caracterizan por su simplicidad de operación, su bajo costo de inversión y mínimo impacto ambiental y se han reportado trabajos para su aplicación a efluentes de curtiembre como tratamiento secundario o terciario³⁻⁶.

Materiales y métodos

Tratamiento primario

El efluente usado fue generado en la planta piloto de curtiduría del Centro de Investigación y Tecnología del Cuero (CITEC) empleando pieles de oveja.

El tratamiento primario se realizó sobre la línea de curtido y de ribera por separado para evitar la producción de gases tóxicos y además porque los tratamientos son diferentes en cuanto a la cantidad de coagulante empleado en cada caso.

El efluente de ribera se dejó sedimentar y el sobrenadante fue aireado durante 72 hs par oxidar los sulfuros, se eliminaron también en este paso los lípidos suspendidos. Posteriormente se coaguló con alumbre férrico (1,5% p/v) agitando a 150 rpm durante 3 minutos, el pH se ajustó a 7,0 y luego se agregó como floculante Polifloc 53/90 (Cahesa) 4 %v/v, con agitación a 25 rpm durante 15 minutos. Se dejó sedimentar durante 30 minutos y se descartó el sedimento (barro).

El efluente de curtido se trató de la misma manera pero el tratamiento en este caso fue optimizado empleando una concentración de alumbre férrico del 2% p/v.

Los sobrenadantes de ambos tratamientos fueron caracterizados a través de la determinación de la DQO⁷ se mezclaron y constituyeron el afluente para el tratamiento secundario.

Tratamiento secundario

Las experiencias de tratamiento secundario se realizaron por duplicado utilizando como reactores en batch ampollas de decantación de 1 litro de capacidad. Los efluentes obtenidos luego del tratamiento primario fueron mezclados y se mantuvieron congelados (-20°C) hasta el momento de su incorporación en los reactores. El lodo fue proporcionado por una curtiembre de bovinos. Se seleccionó trabajar con una concentración de microorganismos (representados por los SSV⁸, sólidos suspendidos volátiles) de 3 gr/l, valor citado como óptimo para este tipo de tratamientos en la bibliografía consultada⁹. Para el cálculo de la carga específica (Q) se utilizó una relación de F/M (mg de DQO por mg de microorganismos/día) de 0,025 - 0,1 según la siguiente ecuación:

$$Q = \frac{F/M * X * \text{Vol. Reactor}}{\text{DBO efluente}}$$

X= SSV (mg)

Vol. Reactor= 450 -500ml

DBO efluente= demanda biológica de oxígeno (mg O₂/L)

Para calcular la DBO se determinó DQO y se multiplicó por un factor establecido para los efluentes de curtiembre típicos.

En cada ciclo, se tomaron muestras de entrada y de salida y se analizaron (DQO⁷, pH y SSV⁸).

Tratamiento terciario

Se emplearon los líquidos obtenidos luego del tratamiento secundario como afluente. Los humedales fueron construidos a escala de laboratorio, rellenos con piedra granítica, con y sin la especie vegetal *Sarcocornia perennis*. Se trabajó con un total de seis humedales, tres de ellos con plantas y los otros tres sin plantas. Cada semana los reactores eran vaciados y alimentados nuevamente (batch), con el efluente secundario. En cada ciclo, durante 10 semanas, se tomaron muestras de entrada y de salida y se analizaron en cuanto a su concentración en cloruros¹⁰, DQO⁷, pH y conductividad.

Resultados y discusión

El tratamiento primario de sedimentación, aireación, coagulación y floculación fue optimizado de acuerdo a bibliografía de referencia¹¹ y aplicado a los líquidos de ribera logrando disminuir en un 43% la DQO inicial del efluente (13700 mg O₂/L inicial), en tanto que para los líquidos de curtido que mostraron originalmente una DQO muy alta (48300 mg O₂/L) dicho tratamiento generó una disminución del 54%.

Luego del tratamiento primario ambos líquidos fueron mezclados en la relación 1:4 (curtido:ribera). La DQO de la mezcla fue de 10600 mg O₂/L, y fue utilizada como el afluente para el tratamiento secundario.

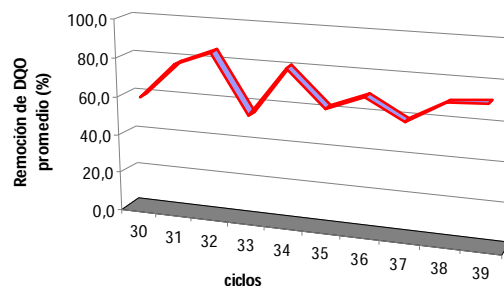


Figura 1. Porcentaje de remoción de DQO

Tratamiento secundario.

En el primer tramo de experimentos los valores de remoción de DQO fueron muy variables pero en los últimos 10 ciclos (Figura 1) se logró una optimización del proceso con valores de % de remoción de DQO del 54 al 87%. Estos valores están en concordancia con los reportados por Haydar *et al.*² (61-84%) aunque en el mencionado trabajo se emplearon efluentes con valores iniciales de DQO mucho más bajos (1221-1662 mg O₂/L); en tanto Durai *et al.*¹² empleando un sistema secuencial de biorreactores en batch para el tratamiento de efluentes de la industria del cuero con DQO iniciales de 1560-6240 mg O₂/L lograron una remoción de DQO del 79%.

Los datos obtenidos para los sólidos suspendidos volátiles (SSV) fluctuaron entre 2,5 y 4,7 g/L pero como se puede observar en la figura 2 en la mayor parte de los ciclos estuvo en alrededor de los 3 g/L.

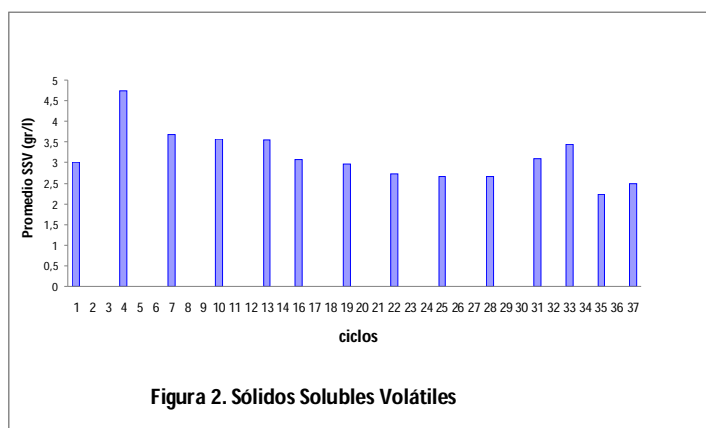


Figura 2. Sólidos Solubles Volátiles

Tratamiento terciario.

Los resultados obtenidos en cuanto a la remoción de DQO y retención de cloruros por efecto de los mesocosmos con y sin la especie vegetal *Sarcocornia perennis* se muestran en las figuras 3 y 4, respectivamente. Los porcentajes de remoción de DQO estuvieron en el rango 25-87%, los mayores valores se obtuvieron cuando los mesocosmos contenían *S. perennis*. Los resultados son algo más heterogéneos que los

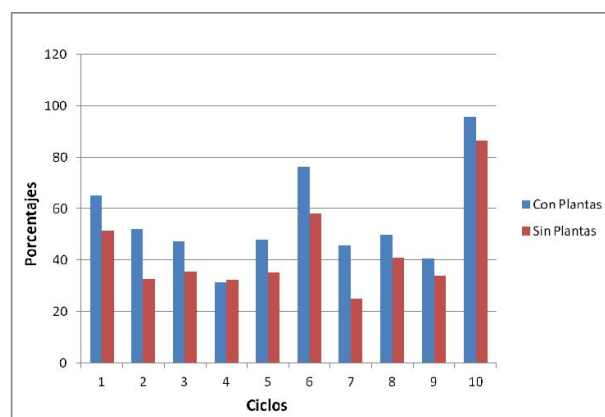


Figura 3. Remoción DQO (promedio)

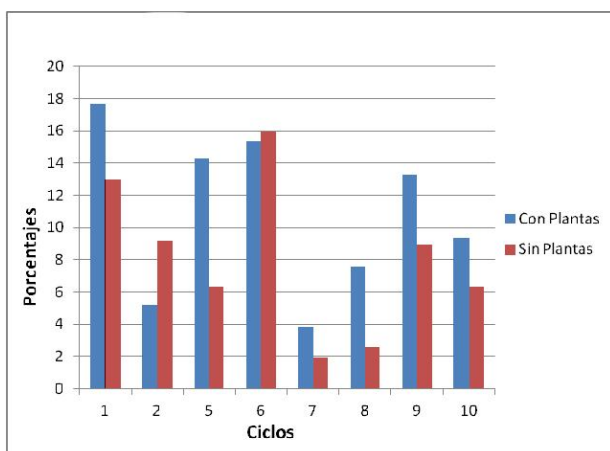


Figura 4. Retención de Cloruros (%)

reportados por otros autores que han realizado el tratamiento de efluentes de curtiembre empleando humedales^{13, 14}, sin embargo los máximos porcentajes de remoción son coincidentes.

Por otra parte se calculó el porcentaje de retención de cloruros en los mesocosmos ensayados, la Figura 4 muestra los valores promedio de los triplicados. Se puede notar una amplia variabilidad en los resultados obtenidos, con porcentajes máximos de remoción que rondan el 15%. Estos resultados son similares a los reportados para el

tratamiento de efluentes de curtiembre con alta salinidad empleando humedales construidos con ejemplares de *Arundo donax* y *Sarcocornia fruticosa*⁵.

Tabla 1 Caracterización de los efluentes con tratamiento terciario. CP: mesocosmos con plantas de *Sarcocornia perennis*. SP: mesocosmos sin plantas.

Ensayo	Volumen (mL)	pH	Conductividad (mS)	Cloruros g/L	DQO mg (mgO ₂ /L)
CP1	265,5	8,03	13,7	4,7	446
CP2	265,5	7,92	13,6	4,6	353
CP3	260	8,12	13,8	4,6	444
SP1	272	8,15	13,2	4,5	545
SP2	272	8,12	13,2	4,5	537
SP3	273	8,16	13,4	4,6	569

La Tabla 1 muestra la caracterización de los líquidos obtenidos a la salida de los tratamientos terciarios para los triplicados (1, 2,3) de mesocosmos con plantas (CP) y sin plantas (SP), los valores presentados representan el promedio de los 10 ciclos evaluados.

Conclusiones

El efluente obtenido inicialmente después del proceso de ribera y de curtido de pieles de oveja fue tratado secuencialmente empleando tratamientos físicos, químicos y biológicos. Lográndose al final del proceso la disminución en dos órdenes de magnitud de la DQO inicial que era excepcionalmente elevada para los efluentes originales de curtido (48300 mgO₂/L) y de ribera (13700 mgO₂/L). Obteniéndose un efluente con un pH cercano a 8,0; con una concentración de cloruros promedio de 4,6 g/L, conductividad de 13 mS y DQO promedio de 414 mgO₂/L cuando se emplearon mesocosmos con *S. perennis*. Estos resultados preliminares son promisorios y deben ser confirmados por la adquisición de más datos experimentales.

Referencias

- 1- Disponible en <http://www.diariodelsurdelgba.com/index.php?option=com_content&view=article&catid=81:noticias-lanus&id=7218:reclaman-que-curtiembres-de-la-cuenca-matanza-riachuelo-garanticen-cero-contaminacion>.
- 2- S. Haydar J., Aziz A., Ahmad M. S. (2007) Biological Treatment of Tannery Wastewater Using Activated Sludge Process. *Pak. J. Engg. & Appl. Sci.* 1: 61-66.
- 3- Dotro G., Tujchneider O., Paris M., Faggi A., Piovano N. (2010). Tratamiento de Efluentes de Curtiembre con Humedales Construidos Calidad de Vida UFLO, Universidad de Flores Año I, Número 4, V1, pp.77-92.
- 4- Zuñiga R.M. Tratamiento de los efluentes de la industria del cuero en la ciudad de Arequipa,. Universidad Alas Peruanas, Arequipa. http://www.uap.edu.pe/Investigaciones/Esp/Revista_07_Esp_04.

- 5- Calheiros C.S.C., Quitério P.V.B. , Silva G., Crispim L. F.C., Hans Brix, Moura S.C. Castro P.M.L. (2012) Use of constructed wetland systems with *Arundo* and *Sarcocornia* for polishing high salinity tannery wastewater. *J. of Environmental Management* 95: 66-71.
- 6- Calheiros C.S.C., Rangel A.O.S.S., Castro P.M.L. (2014) Constructed Wetlands for Tannery Wastewater Treatment in Portugal: Ten Years of Experience, *International J. of Phytoremediation*, 16: 859-870.
- 7- Cantera C.S. (1994). Un método de análisis para el parámetro demanda química de oxígeno. *Tecnología del cuero* 5: 69-70.
- 8- Método 2540 D Standard Methods 18th Edition for the Examination of Water and Wastewater 1992.
- 9- Sanchez R. Técnicas Alternativas para Pequeñas Curtiembres. Material de Curso a distancia: "Efluentes Líquidos de curtiembre" auspiciado por la Asociación de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero (AAQTIC). 2014.
- 10- Metodo 4500 Cl⁻ B Standard Methods 18th Edition for the Examination of Water and Wastewater 1992.
- 11- Q. Imran, M. A. Hanif, M. S. Riaz, S. Noureen, T. M. Ansari, H. N. Bhatti.(2012). Coagulation/Flocculation of Tannery Wastewater Using Immobilized Chemical Coagulants. *J. of Applied Research and Technology*. 10: 79-86.
- 12- Durai, G., Rajasimman, M., Rajamohan, N. (2011) Kinetic studies on biodegradation of tannery wastewater in a sequential batch bioreactor. *J. of Biotech Research* 3: 19-26.
- 13- Calheiros CSC, Rangel AOSS, Castro PML. (2007). Constructed wetland systems vegetated with different plants applied to the treatment of tannery wastewater. *Water Res* 41(8):1790–1798.
- 14- Daniels RP. (1998). You're now entering the root zone: investigation: the potential of reed beds for treating waste waters from leather manufacture. *World Leather* 11:48–50.